

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ CuGdS_2 - EuS

Русейкина А.В., Аксёнова И.В., Новикова О.А.

Тюменский Государственный Университет

625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Изучены фазовые равновесия в системе CuGdS_2 - EuS . В системе при соотношении исходных компонентов $1\text{CuGdS}_2:1\text{EuS}$ образуется сложный сульфид EuGdCuS_3 , плавящийся инконгруэнтно по реакции: $\text{EuGdCuS}_3 \leftrightarrow \text{TP EuS} + \text{ж}$. Соединение EuGdCuS_3 изоструктурно Eu_2CuS_3 и имеет ромбическую кристаллическую решетку симметрии $Pnma$ с параметрами э.я.: $a = 1.0319$; $b = 0.3949$; $c = 1.2832$ нм. Области гомогенности на основе соединений CuGdS_2 и EuGdCuS_3 не обнаружено. Образцы, содержащие 1.0, 3.0, 47.0, 49.0, 51.0, 53.0 мол.% EuS согласно рентгенофазовому и микроструктурному анализам двухфазны, количество второй фазы соответствует положению образца на диаграмме. Изменения параметров э.я. в двухфазных образцах, отоженных при 970 К, по сравнению с гомогенными образцами находятся в пределах погрешности измерений. На основе EuS образуется область твердого раствора, зависящая от температуры. Исходя из зависимости параметра a от состава и появления в образцах второй фазы, определено положение точек солидуса при 1770 К и сольвуса при 1450 К, 1170 К, 970 К, 770 К. Образующийся сложный сульфид EuGdCuS_3 делит систему CuGdS_2 - EuS на две области. От 0–50 мол.% EuS между фазами CuGdS_2 и EuGdCuS_3 образуется эвтектика. На дифрактограммах проб отоженных образцов присутствуют рефлексы только сопряженных фаз CuGdS_2 и EuGdCuS_3 . Усредненное значение эвтектической температуры принято 1295 К. Ориентировочный состав эвтектики получен экстраполяцией ветвей линии ликвидус на эвтектическую горизонталь и составляет 11.0 мол.% EuS . Величина теплового эффекта плавления эвтектических кристаллов, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, равна 16.5 Дж/г. Термохимическое уравнение эвтектического фазового превращения: $0.78 \text{ CuGdS}_2 + 0.22 \text{ EuGdCuS}_3 (0.50 \text{ CuGdS}_2; 0.50 \text{ EuS}) \leftrightarrow \text{Ж} (0.89 \text{ CuGdS}_2, 0.11 \text{ EuS})$. В области 50–100 мол. % EuS ниже температуры инконгруэнтного разложения сульфида EuGdCuS_3 в равновесии находятся фазы EuGdCuS_3 и твердый раствор на основе EuS . Рефлексы только данных фаз отмечены на дифрактограммах образцов отоженных при 970 К. На шлифах образцов присутствуют коричневые зерна EuS с размерами от 5×10 мкм до 300×500 мкм, расположенные в поле фазы EuGdCuS_3 . Микроструктура образцов, охлажденных из расплава, сформирована первичными овальными зернами EuS , расположенных в поле кристаллов фазы EuGdCuS_3 , и в отдельных участках имеются области

эвтектики между фазами EuGdCuS_3 и CuGdS_2 . МСА закаленных, отожженных образцов подтверждает инконгруэнтный характер плавления соединения EuGdCuS_3 . Линия ликвидус в данной области имеет положительное отклонение от линейного закона и построена методом визуально-политермического анализа.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК П 646.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Cr}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$

Рязанова И.В., Кириченко А.А., Митрошин О.Ю.

Тюменский Государственный Университет

625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Серосодержащие соединения из-за их важных функциональных свойств широко используются в современной новейшей технике, в качестве металлов, полупроводников, изоляторов и сверхпроводников.

Способность хрома как 3d- элемента в сульфидах проявлять переменные степени окисления и находиться в различных спиновых состояниях играет большую роль при создании функциональных материалов с нелинейными магнитными и электрическими свойствами.

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе и празеодима, являются богатейшим резервом новых материалов. На их основе созданы оптические, термоэлектрические, тензометрические материалы.

По литературным данным, в системе $\text{Cr}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ идентифицировано три соединения составов: NdCr_3S_6 , NdCrS_3 и Nd_3CrS_6 [1]. В ряду РЗЭ выделяются три зоны кристаллохимической неустойчивости Nd – Sm, Ho – Er, которые делят ряд РЗЭ на четыре тетрады по четыре элемента La – Nd, Pm – Gd, Gd – Ho, Er – Lu. В результате тетрадного эффекта для системы $\text{Cr}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ характерно такое же фазообразование, что и для системы $\text{Cr}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$. Данная закономерность подтверждается экспериментально.

В системе $\text{Cr}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ методами рентгенофазового анализа установлено образование трех сложных сульфидов составов PrCr_3S_6 , PrCrS_3 и Pr_3CrS_6 . На дифрактограммах образцов составов 25 мол.% $\text{Cr}_2\text{S}_3 - 75$ мол.% Pr_2S_3 , 50 мол.% $\text{Cr}_2\text{S}_3 - 50$ мол.% Pr_2S_3 и 75 мол.% $\text{Cr}_2\text{S}_3 - 25$ мол.% Pr_2S_3 (рис. 1) присутствуют рефлексы индивидуальных соединений, структурный тип которых пока не установлен. Для соединения PrCrS_3 при температуре отжига 700 К в течение 720 часов зафиксировано изменение модификации на более симметричную структуру (предположительно гексагональной сингонии). Микроструктура образцов дан-